

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-60640

⑫ Int.CI.

B 32 B 15/08
// C 08 G 73/10

識別記号

N T F
1 0 1

府内整理番号

2121-4F
A-2102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 金属と樹脂との積層体

⑮ 特願 昭60-200575

⑯ 出願 昭60(1985)9月12日

⑰ 発明者 黒丸 博昭 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
 ⑰ 発明者 黒沢 林 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
 ⑰ 発明者 萩 宏行 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
 ⑰ 発明者 松木 邦夫 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社内
 ⑰ 出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ⑰ 代理人 弁理士 菊地 精一

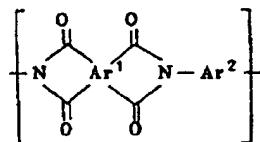
明細書

1. 発明の名称

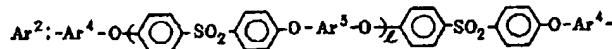
金属と樹脂との積層体

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



ただし、

ここで、 Ar^1 は、芳香族テトラカルボン酸の残基 Ar^3 は、二価フェノールの残基 Ar^4 は、アミノフェノールの残基 μ は、0~50の間で一定の分布を有す

る整数値の平均値であり、0.5~

20の数である

で示される熱可塑性ポリイミドと金属とからなることを特徴とする積層体

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は特定の熱可塑性ポリイミド樹脂と金属とからなる積層体及びその製造方法に関する。更に詳しくは特定の熱可塑性ポリイミド樹脂と金属とが直接接着されていることを特徴とする積層体及びその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来かかる積層体としては熱硬化性のエポキシ樹脂、フェノール樹脂にエポキシや変性フェノール系の接着層を介して金属箔を積層した物が広く実用化されている。またこれらの積層体の耐熱性を更に向上させたジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂を樹脂層として使用し第3の接着層を介して金属箔と接着せしめた積層体も実用に供されている。また熱可塑性樹脂と金属との積層体としては「インシュレーショナーサーキット」1982年10月にポリエーテルイミド(ULTEM)と銅箔の積層体の例が報告されている。

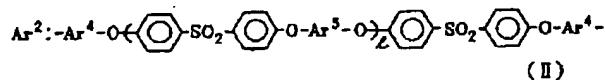
また優れた耐熱性を示すにも拘らず熱溶融性を示すポリエーテルスルホンイミドが特開昭58-9426に開示されている。

発明が解決しようとする問題点

熱硬化性樹脂（例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂）では充分な性能を発揮させる為には樹脂の硬化過程が必要とされる為、製造工程に多大な時間が必要とされる。また一般に樹脂層の誘電率が高くプリント基板等の用途を考えると使用範囲に制限を受ける。

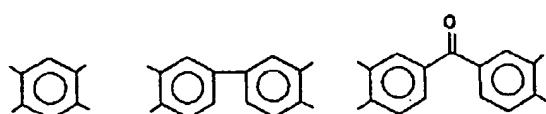
従来のポリイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フッ素樹脂では金属との接着が充分ではないため積層化に際しては接着層を介在せしめる方法が一般的には採用される。このような場合、接着剤の耐熱性が必ずしも充分でなく高溫で接着力が低下するため積層体としての耐熱温度は接着剤の耐熱温度で決ってしまい樹脂本来の耐熱性が充分に活かされない場合が多い。またある種の熱可塑性樹脂と金属との積層体が知られているが樹脂自身の耐熱性が必ずしも充分でない為に耐熱温度に

ただし、



ここで、 Ar^1 は、芳香族テトラカルボン酸の残基
 Ar^5 は、二価フェノールの残基
 Ar^4 は、アミノフェノールの残基
 μ は、0~50の間で一定の分布を有する整数値の平均値であり、0.5~20の数である

式(I)において Ar^1 は、芳香族テトラカルボン酸の残基であるが好ましいものとしては



があげられる。

Ar^2 は一般式(II)であらわされるシアミンの残基である。式(II)においては Ar^5 は二価フェノールの残基であるが好ましいものとしては以下に示

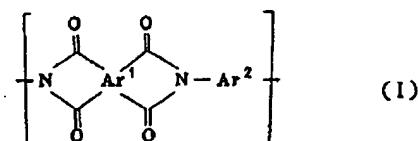
限界がある。

問題点を解決する為の手段

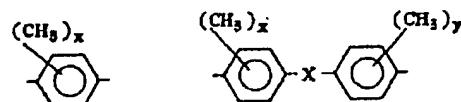
本発明者らは充分な耐熱性を有しあつ容易に製造可能な樹脂と金属との積層体を得るべく鋭意研究を行なった結果、特定の熱可塑性ポリイミドと金属とからなる積層体が接着力を使用しないにも拘らず優れた接着強度を有するばかりでなく耐熱性が優れ高度の離燃性、良好な電気特性を有し、優れた性能を持つ積層体であることを発見し本発明に到達した。

即ち本発明は特定の熱可塑性ポリイミドと金属とが別種の接着剤を用いずに直接接着力していることを特徴とする積層体及び積層体の製造方法に関するものである。

本発明において使用する熱可塑性ポリイミド樹脂は一般式(I)であらわされる。

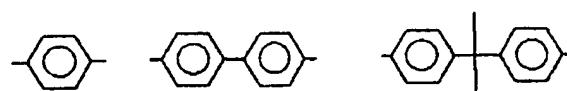


すものがあげられる。

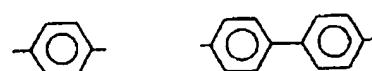


ここでXは直接結合、-O-、-S-、-SO2-、-CO-、炭素数1~6のアルキレン、アルカリテニ基、x、yは独立に0、1、または2

Ar^5 が脂肪族基を含有しない共重合体は一般に高いガラス転移温度を示し、耐熱老化性も良好である。 Ar^5 で好ましいものとしては



であるが耐久性の面からは、



がさらに好ましい。

式(II)においては Ar^4 はアミノフェノールの残

基であるが好ましいものとしては



があげられる。パラフェニレン基の方が、メタフェニレン基よりも得られる共重合体のガラス転移温度を高くする傾向があり好ましい。

式(1)において μ は、0～50の間で一定の分布を有する整数値の平均値であり、0.5～20の数であるが好ましくは1< μ <9である。

本発明中の特定の熱可塑性ポリイミド樹脂にボリカルボン酸エステル等の安定剤あるいは染色剤、さらにはガラス繊維その他の無機物を加えることは一向に差し支えない。

本発明に使用可能な金属は電気的接続に使用される金属から選ばれ、好ましくは金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムである。さらに好ましくは銅である。

本発明の平板状の積層体において使用される金属の厚さは0.0001 μm～5mm、好ましくは1 μm～5 mm、さらに好ましくは5 μm～5 mmである。ケ

ーブル状の積層体においては直径は0.0001～300 mm、好ましくは0.01～100 mmである。

本発明における積層体の製造方法としては例えば圧縮成形の場合、温度としては260～420℃好ましくは300～390℃で圧力1～1000 kg/cm²で製造することができる。また押し出し成形を使用して連続的に製造することも可能である。さらに金属を強り合わせずとも化学めっき、電気めっき、スペッタリング、蒸着によつても積層体を製造することができる。

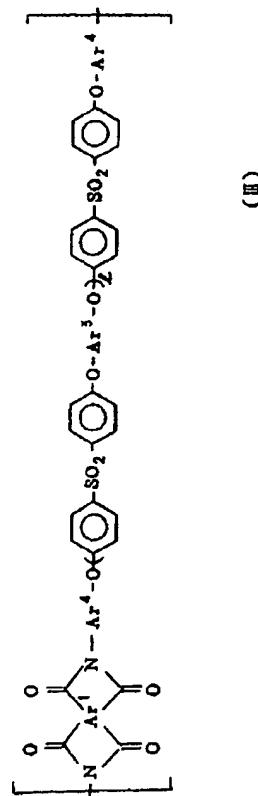
本発明の効果

本発明の積層体は従来知られている積層体よりも接着剤を使用しないため容易に製造することができる、しかもその接着力は強固である。さらに耐熱性、難燃性も高く、高温での使用が可能である。このため発熱の激しい素子を使用するなど高温化に曝される電子材料に適している。

以下実施例をもつて本発明の実際を示すがこれに限定されるものではない。

実施例

次式で示される特定の熱可塑性ポリイミドを使用した実施例について以下に示す。



比較例

次式で表されるユニオンカーパイト社のポリエーテルサルホン(PES)に厚さ35μmの銅箔を接着した。銅箔の接着にはプレスを使用し表1に示す所定の温度、圧力で行なった。この積層体にJIS-C-6481の方法に従ってパターンを作成した後、剥離強度の測定を行なった。結果を表1に示す。

実施例1～5

熱可塑性ポリイミドとして(Ⅲ)式で示される構造のポリイミドでN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dLでの30℃における対数粘度が0.45～0.49であるものに厚さ35μmの銅箔を接着した。銅箔の接着にはプレスを使用し表1に示す所定の温度、圧力で行なった。この積層体にJIS-C-6481の方法に従ってパターンを作成した後、剥離強度の測定を行なった。結果を表1に示す。表1から本発明の積層体がプリント配線基板に要求される剥離強度1.4kg/cm²を充分満足していることがわかる。

実施例6～8

を表面無処理のままの化学めっきでは膨れ剝がれを生ずるが本発明の積層体は平滑な面を有していた。

熱可塑性ポリイミドとして(Ⅲ)式で示される構造のポリイミドでN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dLでの30℃における対数粘度が0.42～0.44であるものに押出し機を使用しガラス短繊維20重量部を360℃で混練りした後、実施例1～5と同様にして測定を行なった。結果を表1に示す。表1から本発明の積層体がプリント配線基板に要求される剥離強度1.4kg/cm²を充分満足していることがわかる。

実施例9

熱可塑性ポリイミドとして(Ⅲ)式で示される構造のポリイミドでN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dLでの30℃における対数粘度が0.44であるものに押出し機を使用しガラス短繊維20重量部を360℃で混練りした後、ノズル温度360℃、前部温度370℃、後部温度350℃に設定された射出成形機により100x100mmの平板に成形した。この平板上に化学めっきにより銅を析出させJIS-C-6481に記載の方法により剥離強度を測定した結果を表1に示す。通常高分子材料

表 1

実施例	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁴	L	プレス温度 ℃	プレス圧力 kg/cm ²	剥離強度 kg/cm	ハング耐熱性 ℃/sec
1				3.05	320	150	1.8	260/120<
2				3.05	380	100	2.2	260/120<
3				2.5	340	150	2.0	260/100<
4				4.1	360	100	2.0	290/120<
5				2.9	310	100	1.7	260/100<
6				3.05	340	200	1.5	280/120<
7				3.05	380	100	1.7	280/120<
8				4.05	380	100	1.8	290/120<
9				3.05	—	—	0.5	—
比較例	—	—	—	—	330	200	0.9	260/10 <